

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **08325692 A**

(43) Date of publication of application: **10.12.96**

(51) Int. Cl

C23C 2/08
C23C 2/02
C23C 2/06
C23C 28/00
C25D 5/26

(21) Application number: **07132995**

(22) Date of filing: **31.05.95**

(71) Applicant: **NIPPON STEEL CORP**

(72) Inventor: **OYAGI YASHICHI
OMORI TAKAYUKI
FUDA MASAHIRO
SAWADA KEN**

(54) **RUST PREVENTION STEEL SHEET FOR FUEL
TANK EXCELLENT IN WORKABILITY AND
CORROSION RESISTANCE**

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide a steel sheet for fuel tank excellent in workability and corrosion resistance together with prevention from a carburetor clogging due to zinc dissolving by controlling composition of tin-zinc plating layer, crystal particle size, formed on the steel sheet surface, and thickness of alloy layer at a boundary between the steel-sheet the alloy layer.

CONSTITUTION: A plating layer consisting of 0.5-20% Zn

and the balance, Sn with inevitable impurities is formed on the steel sheet and major axis dimension of plated metal crystal at the most outside surface is made as 220mm and thickness of the alloy layer at the lower part boundary of the plating layer is made as 22.0 μ m. Further, preferably in order to improve wettability, Ni, Co or Cu is plated before formation of Tin-Zinc plating layer and the alloy layer containing one kind or two kinds of these metals is formed. Or, on the Tin-Zinc plating layer, 1.0-100mg/m² chromate coating layer in terms of chrome is formed.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-325692

(43)公開日 平成8年(1996)12月10日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	府内整理番号	F I	技術表示箇所
C 23 C	2/08		C 23 C	2/08
	2/02			2/02
	2/06			2/06
	28/00			28/00
C 25 D	5/26		C 25 D	5/26
				A
				K
			審査請求 未請求 請求項の数3 OL (全5頁)	

(21)出願番号 特願平7-132995

(22)出願日 平成7年(1995)5月31日

(71)出願人 000006655

新日本製鐵株式会社

東京都千代田区大手町2丁目6番3号

(72)発明者 大八木 八七

福岡県北九州市戸畠区飛幡町1番1号 新
日本製鐵株式会社八幡製鐵所内

(72)発明者 大森 隆之

福岡県北九州市戸畠区飛幡町1番1号 新
日本製鐵株式会社八幡製鐵所内

(72)発明者 布田 雅裕

福岡県北九州市戸畠区飛幡町1番1号 新
日本製鐵株式会社八幡製鐵所内

(74)代理人 弁理士 椎名 疊 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 加工性・耐食性に優れた燃料タンク用防錆鋼板

(57)【要約】

【目的】 燃料タンク材料の鉛フリー化の要求が日毎に高まっている。その要求に応えるため、劣化ガソリンに対して優れた耐食性を有し、従来のタンク製造工程の大変な変更を必要としない材料を開発中である。この発明は、錫-亜鉛系溶融合金めっきにて、めっき結晶組織を適正化することにより耐食性の優れた鋼板を提供するものである。

【構成】 0.5%~30.0%の亜鉛を含む錫-亜鉛合金めっき鋼板において、2.0μ以下の厚みの合金層を介して、最表面におけるめっき金属結晶の長径寸法が20.0mm以下であるめっき組織を有することを特徴とする加工性・耐食性に優れた燃料タンク用防錆鋼板。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 被めっき鋼板表面に、厚み $2.0\mu\text{m}$ 以下の合金層を有し、その表面にZn:0.5~30%を含有し残部がSnおよび不可避的不純物からなりかつ最表面におけるめっき金属結晶の長径寸法が20mm以下のめっき層を有することを特徴とする加工性・耐食性に優れた燃料タンク用防錆鋼板。

【請求項2】 被めっき鋼板表面に、Ni、Co、Cuの1種または2種以上を合計で0.5%以上含有する厚み $2.0\mu\text{m}$ 以下の合金層を有し、その表面にZn:0.5~30%を含有し残部がSnおよび不可避的不純物からなりかつ最表面におけるめっき金属結晶の長径寸法が20mm以下のめっき層を有することを特徴とする加工性・耐食性に優れた燃料タンク用防錆鋼板。

【請求項3】 めっき層上に、クロム換算で1.0~100mg/m²のクロメート被覆層を有することを特徴とする請求項1または請求項2記載の加工性・耐食性に優れた燃料タンク用防錆鋼板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、主として自動車用燃料タンク、あるいは電気（電子）機器配線部材に使用される防錆鋼板に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来、燃料タンク材料としてこれまで耐食性・加工性・ハンダ性（溶接性）等の優れた鉛一錫合金めっき鋼板が主として用いられ、自動車用燃料タンクとして幅広く使用されている。一方、錫一亜鉛合金めっき鋼板は、例えば特開昭52-130438号公報のように、亜鉛および錫イオンを含む水溶液中で電解する電気めっき法で主として製造されてきた。錫を主体とする錫一亜鉛合金めっき鋼板は、耐食性やハンダ性に優れており電子部品などに多く使用してきた。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 自動車用燃料タンク素材として使用してきた鉛一錫合金めっき鋼板は、各種の優れた特性（例えば、加工性・タンク内面耐食性・半田性・シーム溶接性等）が認められ愛用されてきたが、近年の地球環境認識の高まりにつれ鉛フリー化の方向に移行しつつある。一方、錫一亜鉛電気合金めっき鋼板は、主としてハンダ性等の要求される電子部品として腐食環境がさほど厳しくない用途で使用されてきたが、溶融めっき法による錫一亜鉛合金めっき鋼板が使用された例は少なく、特に劣化ガソリン等の腐食促進成分が多量に含まれた苛酷で特殊な環境に長期間耐え得るめっき鋼板は実用化されていない。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、鉛を含まない（不可避的不純物は除く）燃料タンク用防錆鋼板を提供することを目的に、めっき組成・皮膜構造・構成等

を種々検討し、本発明に至ったものである。本発明は、0.5%~30.0%の亜鉛を含む錫一亜鉛合金めっき鋼板において、 $2.0\mu\text{m}$ 以下の厚みの合金層を介して、最表面におけるめっき金属結晶の長径寸法が20.0mm以下のめっき組織を有することを特徴とする加工性・耐食性に優れた燃料タンク用防錆鋼板に関するものである。更には、ニッケル、コバルト、銅の1種または2種以上を、0.5%以上該合金層中に含有する場合、あるいは、クロム量換算で片面あたり $0.2\sim25\text{mg}/\text{m}^2$ のクロメート皮膜を最表層に有する場合があることを特徴とする加工性・耐食性に優れた燃料タンク用防錆鋼板に関するものである。

【0005】 以下に本発明について詳細に説明する。鋼鋳片を熱間圧延・酸洗・冷間圧延・焼鈍・調圧等の一連の工程を経た焼鈍済の鋼板、または圧延材を非めっき材として、圧延油あるいは酸化膜の除去等の前処理を行った後、めっきを行う。鋼成分については、燃料タンクの複雑な形状に加工できる成分系であることと、鋼～めっき層界面の合金層の厚みが薄くめっき剥離を防止できること、燃料タンク内部および外部環境における腐食の進展を抑制する成分系である必要がある。

【0006】 本発明では、錫一亜鉛合金めっきは溶融めっき法で行うことを基本とする。溶融めっき法を採用した最大の理由は、めっき付着量の確保のためである。電気めっき法でも長時間の電解を行えばめっき付着量は確保できるが、経済的でない。本発明で狙うめっき付着量範囲は、 $20\sim150\text{g}/\text{m}^2$ （片面）と比較的厚目付の領域であり、溶融めっき法が最適である。

【0007】 次に、めっき組成の限定理由であるが、ガソリンタンク内面と外面における耐食性のバランスより限定したものである。タンク外面は、完璧な防錆能力が必要とされるためタンク成形後に塗装される。従って、塗装厚みが防錆能力を決定するが、素材としてはめっき層中の亜鉛付着量が多い程赤錆防止効果が大きい。

【0008】 一方、タンク内面での腐食は、正常なガソリンのみの場合には問題とならないが、水の混入・塩素イオンの混入・ガソリンの酸化劣化による有機カルボン酸の生成等により、かなり激しい腐食環境が出現する。もし、穿孔腐食によりガソリンがタンク外部に洩れた場合、重大事故につながる恐れがあり、これらの腐食は完全に防止されねばならない。上記の腐食促進成分を含む劣化ガソリンを作成し、各種条件下での性能を調べた所、亜鉛を30.0%以下含有する錫一亜鉛合金めっき皮膜は極めて優れた耐食性を發揮することが確認された。

【0009】 亜鉛を全く含まない純錫または亜鉛含有量が0.5%未満の場合、めっき金属が犠牲防食機能を持たないため、タンク内面ではめっきピンホール部での孔食、タンク外面では早期の赤錆発生が問題となる。亜鉛が30%を越えて多量に含まれる場合、亜鉛が優先的に

溶解し、腐食生成物が短期間に多量に発生するため、キャブレターの目詰まりを起こし易い問題がある。また、亜鉛含有量が多くなることによってめっき層の加工性も低下する。さらに亜鉛含有量が多くなることによってハンダ性が大幅に低下する。

【0010】従って、本発明における錫-亜鉛合金めっきにおける亜鉛含有量は、0.5～30.0%の範囲、更により十分な犠牲防食作用を得、亜鉛の溶解を抑制してキャブレターの目詰まりをより起こしにくくするには2.0～20.0%の範囲とすることが望ましい。溶融めっき法においては、合金層の形成を避けることはできない。めっきピンホールの発生を防止し均一で耐食性良好なめっき皮膜を得るために、被めっき表面とめっき金属が良く濡れる（合金化する）ことが重要であるからである。

【0011】燃料タンクのように複雑な形状に加工するためには、高度の加工性を確保する必要がある。合金層は、良く濡れるためには少量生成しなければならないが、硬くて脆いため加工時にクラックを生じ易く、ある厚みよりも厚くなると合金層外側のめっき層にクラックが伝播しめっき層中に割れを生ずることとなり、めっき剥離やめっき層のダメージによる耐食性劣化の原因となる。この様なめっき剥離は、めっき種・厚み・鋼種と非常に大きな関連があり、本発明の場合、合金層厚みは2.0μm以下である必要がある。

【0012】濡れ性の改善のためには、鋼板表面を変化させることも有効である。鋼板の製造工程において、鋼板表面に形成される酸化物には除去しにくいものもあり、めっき性を阻害する。この影響を排除するため、めっき直前の鋼板表面に錫と反応しやすいニッケル・コバルト・銅等をめっきし、濡れ性を改善する。ニッケル・コバルト・銅等は単体でめっきしても良いし、鉄との合金、あるいはこれら金属同志の合金であっても良い。めっき量としては鋼板表面を均一に覆う程度、例えば0.1～2.0g/m²程度で十分である。めっき後の製品としては、ニッケル・コバルト・銅の1種または2種以上を0.5%以上合金層中に含有することで加工性・耐食性に優れた防錆鋼板を得ることができる。

【0013】本発明におけるめっき層は錫が主体であり、その中にかなりの量の亜鉛が存在する。この錫及び亜鉛は、溶融状態にて鋼板表面にめっきされ、冷却過程にて錫及び亜鉛相に分離する。共晶点は約9%Znの所であり、その点を境にして、冷却当初に亜鉛が初晶として晶出する場合と、錫が初晶として析出する場合がある。めっき鋼板の性能は、冷却過程における結晶の形成具合即ち固まり方に大きく左右される。めっき結晶の固化的状態は、めっき後の表面を弱酸あるいは弱アルカリ等で軽く腐食することにより肉眼にて観察することが出来る。

【0014】一般的には小さな結晶組織（結晶組織を以

下スパングルと称す）は、極度の急速冷却を行った場合に出現するが、大きな歪を組織中に内蔵するため耐食性と加工性の劣る場合がある。一方、めっき後緩やかに冷却すると、大きなスパングルが形成され、熱歪の問題はなくなる。しかし、錫-亜鉛合金めっきにおいては、亜鉛結晶が大きく成長し、亜鉛の針状結晶が極端な場合にはめっき厚み全体に及ぶような場合もある。このようなめっき皮膜は、腐食環境中にて亜鉛のみ急速に溶解される傾向を示し、亜鉛による長期の犠牲防食作用が期待できなくなるため、結果的には耐食性を劣化させることになる。また、加工時にも、亜鉛の針状結晶がクラック発生の起点となるため好ましくない。このような理由から、本発明ではスパングルの大きさに制限を加えることを主要な発明構成要因としている。

【0015】スパングルの大きさは、結晶の長径長さにより定義することができる。通常、丸いスパングルが形成されることが多いが、必ずしも結晶の長径長さと短径長さは等しくないため、本発明では結晶の長径長さにより定義することとした。本発明では、耐食性・加工性の

20 観点より、めっき後のスパングルとして、結晶の長径長さが20mm以下、更に望ましくは10mm以下のスパングルとする必要である。結晶の長径長さが20mm以上の粗大結晶では、前述せるごとく亜鉛結晶が大きく成長しやすく、針状結晶がめっき厚み全体近くにまで及ぶようになり、急速な亜鉛層の溶解あるいは針状結晶が加工時のクラック発生の起点となるため好ましくない。結晶の長径長さが1.0mm以下の微細結晶は大きな熱歪を組織中に内蔵するため心配されるが、亜鉛が極めて均一に分散されていること及び燃料タンクとして加工される過程にて塗装焼付け等の熱が加えられ、歪の開放が期待されるため実用性能としては優れた性能が期待される。従って、スパングルの下限寸法を特に設定する必要はない。

【0016】本発明では、めっき層表面を更にクロム酸を含む溶液で処理を行うことにより万全の耐食性が期待される。この処理は下地の錫-亜鉛めっき層とは非常に馴染みが良く、微小ピンホール等の欠陥部を被覆したり、めっき層を溶解させピンホールを修復する効果があり耐食性を大幅に向上させる。耐食性を向上させる下限値として、Cr換算量で片面当たり10mg/m²以上のクロメート皮膜を付与することが重要であるが、クロム付着量が多くなるとハンダ性を大幅に低下させるため、ハンダ性を重視する場合には1.0～10mg/m²程度のクロム付着量とするのが良い。耐食性としてCr換算量で100mg/m²（上限値）のクロムが付着しておれば十分である。従って、本発明におけるクロム付着量は、1.0～100mg/m²の範囲とした。

【0017】

【実施例】本発明の燃料タンク用防錆鋼板の品質特性を実施例で示す。

実施例1

板厚0.8mmの焼鈍・調圧済みの鋼板を、塩化亜鉛及び塩酸を含むめっき用フラックスを塗布したのち、亜鉛を8%含む錫めっき浴(温度380℃)に導入した。めっき浴と鋼板表面を十分に反応させた後めっき浴より鋼板を引出し、ガスワイピング法により付着量調整を行い急速冷却した。めっき後の鋼板は、0.7μmのFeSn₂を主体とする合金層と付着量(Sn+Znの全付着量)32g/m²(片面当り)のめっき層を有するものであった。この表面上にクロムとして15mg/m²の付着量のクロメート処理を行い製品板とした。この鋼板の結晶組織を調べるため、1%塩酸で表面を軽く腐食した所肉眼で認められる結晶組織が現れ、その長軸寸法の平均値は6.5mmであった。断面研磨後、錫と亜鉛の分布状態をEPMA(電子プローブマイクロアナライザー)にて分析した所、均一な分布状態が確認された。圧力容器中にて、100℃で1昼夜放置した強制劣化ガソリンに10vol%の水を添加し腐食液を作成した。この腐食液中にて、45℃×3週間の腐食試験を行った所、溶出した金属イオンは亜鉛が主体であり、2,000ppmの溶出が認められたが、良好な耐食性を示すものと判断された。

【0018】実施例2

板厚0.8mmの焼鈍・調圧済みの鋼板に0.8g/m²の付着量の電気ニッケルめっきを施し、塩化亜鉛及び塩酸を含むめっき用フラックスを塗布したのち、亜鉛を15%含む錫めっき浴(温度350℃)に導入した。めっき浴と鋼板表面を十分に反応させた後めっき浴より鋼板を引出し、ガスワイピング法により付着量調整を行い急速冷却した。めっき後の鋼板は、0.5μmのFeSn₂を主体とする合金層(17%のNi含有)と付着量(Sn+Znの全付着量)33g/m²(片面当り)のめっき層を有するものであった。この表面上にクロムとして12mg/m²の付着量のクロメート処理を行い製品板とした。この鋼板の結晶組織を調べるため、1%塩酸で表面を軽く腐食した所肉眼で認められる結晶組織が現れ、その長軸寸法の平均値は12.0mmであった。断面研磨後、錫と亜鉛の分布状態をEPMA(電子プローブマイクロアナライザー)にて分析した所、実施例1に比べ針状の亜鉛結晶が多少観察されたが、ほぼ良好な分布状態が確認された。圧力容器中にて、100℃で1昼夜放置した強制劣化ガソリン10vol%の水を添加し腐食液を作成した。この腐食液中にて、45℃×3週間の腐食試験を行った所、溶出した金属イオンは亜鉛が主体であり、3,000ppmの溶出が認められたが、良好な耐食性を示すものと判断された。

【0019】実施例3

板厚0.8mmの焼鈍・調圧済みの鋼板に0.8g/m²の付着量の電気ニッケルめっきを施し、塩化亜鉛及び塩酸を含むめっき用フラックスを塗布したのち、亜鉛を

9.2%含む錫めっき浴(温度400℃)に導入した。めっき浴と鋼板表面を十分に反応させた後めっき浴より鋼板を引出し、ガスワイピング法により付着量調整を行い急速冷却した。めっき後の鋼板は、厚み0.7μmのFeSn₂を主体とする合金層(12%のNi含有)と付着量(Sn+Znの全付着量)30g/m²(片面当り)のめっき層を有するものであった。この表面上にクロムとして10mg/m²の付着量のクロメート処理を行ったものと、クロメート処理を行わない無処理材を作成した。この2種類の鋼板につき、実施例1及び2と同様の腐食試験を行った所、クロメート処理材の2,100ppmの亜鉛溶出に比べ、無処理材は4,700ppmの亜鉛溶出が認められ、歴然としたクロメート処理の効果が認められた。

【0020】実施例4

板厚0.8mmの焼鈍・調圧済みの鋼板に0.3g/m²の付着量の電気コバルトめっきを施し、塩化亜鉛及び塩酸を含むめっき用フラックスを塗布したのち、亜鉛を8.6%含む錫めっき浴(温度340℃)に導入した。めっき浴と鋼板表面を十分に反応させた後めっき浴より鋼板を引出し、ガスワイピング法により付着量調整を行い急速冷却した。めっき後の鋼板は、0.5μmのFeSn₂を主体とする合金層(7%のコバルト含有)と付着量(Sn+Znの全付着量)35g/m²(片面当り)のめっき層を有するものであった。この表面上にクロムとして12mg/m²の付着量のクロメート処理を行った。この鋼板につき、実施例1及び2と同様の腐食試験を行った所、溶出金属イオンは1,800ppmと良好な耐食性を示した。

【0021】実施例5

板厚0.8mmの焼鈍・調圧済みの鋼板に0.6g/m²の付着量の電気銅めっきを施し、塩化亜鉛及び塩酸を含むめっき用フラックスを塗布したのち、亜鉛を12.5%含む錫めっき浴(温度360℃)に導入した。めっき浴と鋼板表面を十分に反応させた後めっき浴より鋼板を引出し、ガスワイピング法により付着量調整を行い急速冷却した。めっき後の鋼板は、0.6μmのFeSn₂を主体とする合金層(10%の銅含有)と付着量(Sn+Znの全付着量)45g/m²(片面当り)のめっき層を有するものであった。この表面上にクロムとして18mg/m²の付着量のクロメート処理を行った。この鋼板につき、実施例1及び2と同様の腐食試験を行った所、溶出金属イオンは1,400ppmと良好な耐食性を示した。

【0022】比較例1

従来、ガソリンタンク材料として使用されているターンシート(鉛-錫合金めっき鋼板)の付着量40g/m²の材料を、実施例と同様の腐食試験に供した所、鉛が9,700ppm、鉄が1,200ppm溶出し、本発明鋼板より劣ることが分かった。

【0023】比較例2

実施例2と同様の手順で、板厚0.8mmの焼純・調圧済みの鋼板に0.8g/m²の付着量の電気ニッケルめっきを施し、塩化亜鉛及び塩酸を含むめっき浴（温度350℃）に導入した。めっき浴と鋼板表面を十分に反応させた後めっき浴より鋼板を引出し、ガスワイピング法により付着量調整を行い、緩冷却した。めっき後の鋼板は、0.5μmのFeSn₂を主体とする合金層と付着量（Sn+Znの全付着量）33g/m²（片面当たり）のめっき層を有するものであった。この表面上にクロムとして12mg/m²の付着量のクロメート処理を行った製品板とした。この鋼板の結晶組織を調べるため、

1%塩酸で表面を軽く腐食した所、緩冷却により大きな結晶が成長し、その長軸寸法の平均値は30.0mmであった。断面研磨後、錫と亜鉛の分布状態をEPMA（電子プローブマイクロアナライザー）にて分析した所、実施例2に比べ針状の巨大な亜鉛結晶が多数観察され、錫と亜鉛の偏析状態が確認された。実施例2と同様の腐食試験の結果、5,200ppmの亜鉛溶出が認められ、巨大な亜鉛結晶による耐食性劣化が認められた。

【0024】

【発明の効果】本発明によって、耐食性、加工性、溶接性に優れ、劣化ガソリン等に対しても長期間耐える燃料タンク用の鉛フリー防錆鋼板が得られた。

フロントページの続き

(72)発明者 澤田 献

福岡県北九州市戸畠区飛幡町1番1号 新
日本製鐵株式会社八幡製鐵所内